

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

423/338  
JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP363016049A  
PAT-NO: JP363016049A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63016049 A  
TITLE: CATALYST CARRIER FOR FLUIDIZED BED  
PUBN-DATE: January 23, 1988  
INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
NONOKAWA, SHOZO  
IMAI, KAZUTAKA  
MATSUI, TAKASHI  
ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
FUJI DEBUISON KAGAKU KK N/A  
APPL-NO: JP61159917  
APPL-DATE: July 8, 1986  
INT-CL (IPC): B01J021/08; B01J008/18 ; C10G047/30  
US-CL-CURRENT: 502/233EL, 502/240EL , 502/439EL

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve physical strength and flowability, by forming a catalyst carrier from a globular silica gel having a particle size of  $20 \sim 500 \mu\text{m}$ , a specific surface area of  $30 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$  and a pore volume of  $0.3 \sim 2.0 \text{cm}^3/\text{g}$ .

CONSTITUTION: An aqueous alkali silicate solution having concn. of  $13 \sim 22 \text{wt}\%$  (as  $\text{SiO}_2$ ) is mixed with an acid such as sulfuric acid in a pH range of  $6 \sim 10.5$  to obtain an activated silica sol which is, in turn, sprayed into a gaseous medium or water-insoluble org. medium to be gelled in a globular shape. Subsequently, the globules obtained are treated with an acid and washed with water and dried to obtain a globular silica gel which has characteristic values such that a particle size is  $20 \sim 500 \mu\text{m}$ , a specific surface area is  $30 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$  and a pore volume is  $0.3 \sim 2.0 \text{cm}^3/\text{g}$ . This globular silica gel is used as a catalyst carrier for a fluidized bed and a catalytically active component is supported by said gel to form a catalyst.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1988-060523

DERWENT-WEEK: 198809

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst support for fluidised bed - consists of spherical silica gel particles of specified size

PATENT-ASSIGNEE: FUJI DAVISON CHEM LTD[FUJIN]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0159917 (July 8, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 63016049 A	January 23, 1988	N/A	004 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP63016049A	N/A	1986JP-0159917	July 8, 1986.

INT-CL (IPC): B01J008/18; B01J021/08 ; C10G047/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63016049A

BASIC-ABSTRACT: The supports are spherical silica gel particles which are 20-500 microns in dia.

Pref. the particles have 30-800 square metre/g specific surface area and 0.3-2.0 cc/g micropore vol.

The particles are prepd. by spraying into a gaseous or water-insoluble organic solvent media an activated silica sol. given by mixing alkali silicate aq. soln. with acid and then drying resultant spherical silica hydrogel.

USE/ADVANTAGE - The supports are chemically stable, resistant to high temp., not poisonous to catalyst materials, having a good fluidity and an improved abrasion resistance. A larger amt. of catalyst materials can be loaded. Catalyst material like Mo, V, Co, Ni, Ag, Cu, W and/or Zn can be loaded on the supports by conventional impregnation, ion-exchange, or vacuum evaporation methods. Used for petroleum cracking, isomerization of ethylene oxide to acetaldehyde, etc. The supports themselves can work as a catalyst.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: H04 J04

CPI-CODES: H04-B02; H04-E; H04-F02B; H04-F02E; J04-E03; J04-E04; N01-D;

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-16049

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)1月23日  
 B 01 J 21/08 Z-8618-4G  
 8/18 8618-4G  
 // C 10 G 47/30 8519-4H 審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 流動床用触媒担体

⑯ 特 願 昭61-159917

⑰ 出 願 昭61(1986)7月8日

⑱ 発 明 者 野々川 正三 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士デヴィソン  
 化学株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 今 井 一 隆 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士デヴィソン  
 化学株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 松 井 孝 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士デヴィソン  
 化学株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 富士デヴィソン化学株 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地  
 式会社  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 足 立 勉

## 明 細 書

## 1 発明の名称

流動床用触媒担体

## 2 特許請求の範囲

(1) 粒径が20~500 $\mu$ mの球状のシリカゲルよりなる流動床用触媒担体。

(2) 球状シリカゲルの比表面積が30~800m<sup>2</sup>/gであり、また、細孔容積が0.3~2.0cm<sup>3</sup>/gである特許請求の範囲第1項記載の流動床用触媒担体。

(3) 球状シリカゲルがケイ酸アルカリ水溶液を酸と混合して得られる活性シリカゾルを気体媒体又は水不溶性有機媒体中に噴霧し、次いで、得られる球状のシリカヒドロゲルを乾燥することにより製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の流動床用触媒担体。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は流動床用触媒担体に関するもので、詳しくは、耐摩耗性に優れ、しかも、流動性にも優

れたシリカゲル系の触媒担体に関するものである。

〔従来の技術とその問題点〕

流動床反応は総括伝熱係数が大きいので、発熱・吸熱の激しい反応でも熱量のコントロールが容易で反応層を定温度に保持することができ、その上、流動床内の固体粒子を連続的に供給・排出ができ、触媒の交換・再生が簡単であるので、各種の化学反応に利用されている。例えば、石油の重質留分をシリカ担持触媒により接触分解し、高オクタン価のガソリン基材を得る反応、又は、原料油を水素気流中でシリカ担持触媒を用いて分解する反応などに流動床反応が利用されている。

このような石油化学反応の分野では、流動床反応において特に、シリカ担持触媒が利用されることが多いが、ここで用いる触媒担体としては、一般的に、①適当な活性を有すること、②硬くて耐摩耗性があり、物理的強度が高いこと及び③固体粒子としての流動性に優れていること、④比表面積が大きく適当な細孔径を有すること等要求される。

しかしながら、従来、工業的に採用されているシリカ系触媒担体は粒子が非定形であり、また、<sup>たとえ球形であっても</sup>非定形微粒子シリカをスプレードライヤー等で球形造粒したものであり、物理的強度が低いため、反応途中での粉化が激しかった。そのため、損傷触媒の補給量が多く触媒コストが高くなる上、粒径分布が広くなり、その結果、流動状態の悪化、更に、触媒回収の負荷増大などが生ずる問題点があった。

#### [発明の目的と解決手段]

本発明者等は上記実情に鑑み、流動床反応に用いた場合の物理的強度及び流動性に優れたシリカ担持触媒を得ることを目的として種々検討した結果、粒径が20～500 $\mu$ mのシリカゲルより直接製造した球状のシリカゲルを触媒担体として用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明を完成した。

#### [発明の構成]

以下、本発明の構成につき詳細に説明する。

本発明では流動床反応に用いるシリカ系触媒担

体として、粒径が20～500 $\mu$ m、好ましくは74～250 $\mu$ mの球状のシリカゲルを用いるものである。要するに、従来の、用いられていた塊状のシリカゲルを粉砕し、所望の粒径に分級して得た非定形のものとは異なり、流動反応時の粒子の物理的強度及び流動性が著しい優れているのである。

本発明の触媒担体として用いる球状シリカゲルの粒径はあまり小さくても、逆に、あまり大きくても流動性に影響を与えるので、前記範囲内である必要がある。また、この球状シリカゲルの比表面積としては通常、30～800 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは60～700 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、更に、細孔容積としては通常、0.3～2.0 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは0.5～1.2 $\text{cm}^3/\text{g}$ のものが特に、触媒担体として適している。

本発明で特定する球状シリカゲルを得るための方法としては、通常、①濃度13～22重量% ( $\text{SiO}_2$ として)のケイ酸アルカリ水溶液を硫酸などの酸とPH 6～10.5の範囲で混合し、

得られた活性シリカゾルを気体媒体中又は水不溶性有機媒体中に噴霧し球状にゲル化させ、次いで、酸処理、水洗、乾燥することにより球状シリカゲルを得る方法、②ケイ酸アルカリ水溶液をスプレードライヤーにて噴霧乾燥した後、酸処理を行うことにより球状シリカゲルを得る方法、③市販のシリカゾル(例えば、日産化学製、商品名スノーテックス)などのコロイド状シリカを含有する液体又は特公昭28-4913号公報に開示されるようなアンモニウムシリケートゾルをスプレードライヤーにて噴霧乾燥することにより球状シリカゲルを得る方法などが挙げられるが、本発明では特に、上記①の方法により得られるものが望ましい。

本発明では通常、球状シリカゲルを流動床用触媒担体として用いるので、通常、これに触媒活性成分を担持させるが、これらの成分としては対象となる反応により適宜、選定され、例えば、モリブデン、バナジウム、コバルト、ニッケル、銀、銅、タングステン及び/又は亜鉛などの成分が挙

げられる。これらの成分を球状シリカゲルに担持させる方法としては、その成分に応じて通常の含浸法、イオン交換法、溶融含浸法又は蒸着法などが採用される。また、本発明においては、シリカゲル自体が触媒活性を有する反応に本発明の球状シリカゲルを適用する場合には、当然のことながら必ずしも、その他の触媒成分を担持する必要はなく、球状シリカゲル自身が触媒兼担体となる。

また、本発明の触媒担体の適用可能な流動床用反応としては特に限定されない、例えば、石油の重質留分を接触分解し高オクタン価のガソリン成分を得る反応。原料油を水素気流中で分解する反応、酸化エチレンからアセトアルデヒドへの異性化反応、エチレンシアンヒドリンの脱水によるアクリロントリルの製造反応、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドよりアクロレインを合成する反応、オレフィンの水和反応、ナフタレン又はオーキシレンの酸化により無水フタル酸を得る反応などが挙げられる。

#### [発明の効果]

本発明によれば、特定の粒径を有する球状シリカゲルを流動床反応の触媒担体として用いるため、次のような本発明特有の効果を得ることができる。

1. 主成分がシリカであるため、化学的に安定で、高温にも耐え、また、化学的に不活性で触媒毒とならない。

2. 形状が、球状品であるため流動性が優れている。

3. 物理的強度が高く、耐摩耗性が優れている。

4. 骨格が多孔性のシリカであるため、比表面積及び細孔容積が非常に大きい。

5. 触媒活性成分の担持が容易であり、しかも、担持量を多くすることができる。

#### [実施例]

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記述に限定されるものではない。

#### 実施例 1

ケイ酸ナトリウム水溶液 ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$

のモル比: 3.4、 $\text{SiO}_2$  含有量 18% w/v) 及び 4N-硫酸水溶液を定量用ポンプを用いシリカゾル中  $\text{SiO}_2$  濃度 130g/l PII 7.5 を得る。この得られたシリカゲルを空气中に噴霧処理しゲル化させ球状シリカヒドロゲルを得、これを水洗、乾燥することにより球状シリカゲルを回収した。そして、これを分級して下記物性値を有する触媒担体を得た。

粒径: 74 ~ 250  $\mu\text{m}$

比表面積: 650  $\text{m}^2 / \text{g}$

細孔容積: 0.7  $\text{cm}^3 / \text{g}$

この触媒担体を用いて、流動床による耐摩耗性テストを実施した。すなわち、ガラス製の縦型反応筒 (高さ 150 cm、径 2.54 cm) の内部にサンプル担体 50 g を仕込み、下方より 1/64 インチオリフィス板を通して空気を 20  $\text{cm} / \text{sec}$  の速度で供給し、室温下で 1 時間流動テストを実施し、サンプル担体の損傷状態を測定し第 1 表に示す結果を得た。

なお、このテストは「触媒工学講座 5」(触媒

学会発行) の「触媒調製及び試験法」に準じて実施した。

#### 比較例 1

実施例 1 の方法において、サンプル担体として粉碎法により製造された非定形シリカを用いて全く同様なテストを実施したところ第 1 表に示す結果を得た。

第 1 表

NO	74 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の比率 (%)
実施例	7.6
比較例	58.0

上表の結果より、本発明の球状シリカゲルの場合には、流動床処理による粒子の損傷が少ないため、微粒子の含有比率が著しく少ないことが明らかである。

代理人 弁理士 足立 勉

#### 手続補正書

特許庁長官 小川 邦夫 殿  
無 田 明 雄 殿

昭和 62 年 7 月 20 日

1. 事件の表示  
昭和 61 年特許願第 159917 号
2. 発明の名称  
流動床用触媒担体
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 愛知県春日井市高蔵寺町 2 丁目 1846 番地  
氏 名 (名称) 富士デヴィソン化学株式会社  
代表者 高橋 誠治
4. 代 理 人 〒460  
住 所 名古屋市中区錦 2 丁目 9 番 27 号  
名古屋繊維ビル  
氏 名 (8250) 弁理士 足立 勉
5. 補正の理由 提出の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
8. 補正の内容

特許庁

62.7.21

## 第9頁

(1) 明細書下から1行目と2行目の間に次文を挿入する。

## 〔実施例2〕

SiO<sub>2</sub> 18wt%含有ケイ酸ソーダ水溶液 (M. R. 3. 4) と10wt%硫酸を混合し、得られたPH8. 0のシリカゾルを空气中に噴霧処理しゲル化させ球状シリカヒドロゲルを得、これを水洗乾燥することにより球状シリカゲルを回収した。そしてこれを分級し第2表の物性値を有する触媒担体試料を得た。

第2表

試料No	1	2
平均粒子径 (μm)	150	60
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	650	650
細孔容積 (cc/g)	0.7	0.7

この触媒担体試料を用いて、流動床による耐摩耗性テストを実施した。すなわち、ガラス管 (長さ5フィート、内径1インチ) の内部に試料50gを仕込み、ガラス管の下方より、1/64イン

チ径のオリフィス板を通して空気を20cm/secの速度で供給し、室温下で1時間流動テストを実施し、試料の摩耗度を測定した。

なお、このテストは、“INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY” Vol. 41, No. 6, 1200-1206 W. L. FORSYTHE, JR., AND W. R. HERTWIGの方法に準じて実施した。この摩耗テストの結果を第3表及び第4表に示す。

## 比較例2

実施例2の耐摩耗性評価テストにより球状シリカゲル試料1, 2と同じ粒度分布を持つ粉砕法により製造された非定形シリカ試料3, 4を用いて全く同様なテストを行い、第3表及び第4表のような結果を得た。

第3表

ふるい Mesh	粒子径 μm	テスト前粒度分布wt%	テスト後粒度分布wt%	
			試料 1	試料 3
+ 60	+250	9.9	8.8	1.1
60- 80	250-177	30.8	27.9	21.0
80-100	177-149	17.5	16.4	12.5
100-140	149-105	25.7	24.5	13.0
140-200	105- 74	12.1	13.0	9.3
200-330	74- 45	3.6	6.2	15.7
330-500	45- 25	0.4	1.8	13.6
-500	- 25	0	1.4	13.8

第4表

ふるい Mesh	粒子径 μm	テスト前粒度分布wt%	テスト後粒度分布wt%	
			試料 2	試料 4
+ 60	+250	0.3	0.1	0.1
60- 80	250-177	1.4	1.4	1.2
80-100	177-149	2.0	2.2	1.3
100-140	149-105	8.9	8.8	7.3
140-200	105- 74	19.3	19.2	12.9
200-330	74- 45	36.8	35.8	26.3
330-500	45- 25	29.6	28.7	25.9
-500	- 25	1.7	3.8	25.0

以上の結果から下式による A. I. (アトリッション・インデックス) を第5表に示す。

$$A. I. = \frac{\text{テスト後 } 45 \mu\text{m以下増加率wt\%}}{\text{テスト前 } 45 \mu\text{m以上含有率wt\%}} \times 100$$

第5表

試料No	平均粒子径 μm	形状	A. I.
1	150	球状	2.8
2	60	球状	1.7
3	150	非定形	27.1
4	60	非定形	28.5

上表の結果より、本発明の球状シリカゲルの場合には、流動床摩耗テストによる微粒子の発生が少ない為、流動床用触媒担体として耐摩耗性が著しく優れている事が明らかである。」